

саже и метану. Для исследования первой реакции были взяты «реальная» сажа от неполного сгорания топлива и модельная – сажа фирмы Degussa (Printex). Сажу смешивали с четырехкратным количеством катализатора, затем тщательно перетирали для создания плотного контакта между частицами. Реакцию проводили на воздухе в открытом реакторе. Для исследования второй реакции образцы формовали в виде гранул размером 2.4 - 2.6 мм. Окисление метана проводили при 4-х кратном избытке кислорода в проточно-циркуляционной каталитической установке Bi-CATrEXP с внешним хроматографическим анализатором «Хромос ГХ-1000». Было показано, что введение допантов приводит к увеличению каталитической активности диоксида церия в обеих реакциях – щелочных металлов в реакции окисления сажи, переходных металлов при окислении метана.

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки России.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



Элкалаши Ш.И., Урусова А.С., Аксенова Т.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Настоящая работа посвящена изучению кристаллической структуры и физико-химических свойств сложных оксидов $(\text{Nd}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_{3-\delta}$.

Синтез образцов общего состава $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.3$; 0.7 и $0.1 \leq y \leq 0.9$) осуществляли по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных компонентов использовали оксид неодима Nd_2O_3 , карбонат стронция SrCO_3 , оксалат железа $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и металлический кобальт. Заключительный отжиг проводили при 1373 К на воздухе в течение 120 часов с последующей закалкой образцов на комнатную температуру. Скорость охлаждения образцов при этом достигала 300-500 град/мин.

По данным РФА установлено, что кристаллическая структура твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ существенно зависит от концентрации введенного стронция (x) и кобальта (y). Дифрактограммы однофазных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $x=0.3$ и $0.0 \leq y \leq 1.0$ были проиндексированы в рамках орторомбической перовскитоподобной ячейки (пр. гр. *Pbmm*), тогда как, образцы с содержанием стронция $x=0.7$ и кобальта $0.0 \leq y \leq 0.9$, имели идеальную кубическую структуру (пр. гр. *Pm3m*). Для всех однофазных образцов из рентгенографических данных были рас-

считаны параметры элементарных ячеек, уточнены координаты и длины связей атомов в кристаллической решетке. Показано, что замещение железа на кобальт приводит к уменьшению параметров a , b , c и объема элементарных ячеек, что связано с размерным эффектом. Замещение ионов железа ($r_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}} = 0.785/0.725 \text{ \AA}$) меньшими по размеру ионами кобальта ($r_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}} = 0.75/0.67 \text{ \AA}$), приводит к постепенному уменьшению длины связи В-О и, как следствие, к уменьшению параметров и объема элементарной ячейки.

Для сложных оксидов $\text{Nd}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0; 0.3; 0.7; 1$) методом термогравиметрического анализ получены зависимости относительной кислородной нестехиометрии от температуры в интервале 298–1373 К на воздухе. Абсолютное значение кислородной нестехиометрии определено методом йодометрического титрования. Введение стронция в позицию неодима и кобальта в позицию железа в $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ приводит к существенному увеличению величины кислородной нестехиометрии. Это связано с тем, что внедряемые стронций и кобальт облегчают вакансионное разупорядочение кислородной подрешетки, так как становятся полностью или частично акцепторами электронов. При этом для компенсации избыточного отрицательного заряда акцепторных дефектов в структуре оксида появляется эквивалентное количество положительно заряженных кислородных вакансий и/или электронных дырок.

Для определения линейных коэффициентов термического расширения, методом высокотемпературной дилатометрии, порошки оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ были спрессованы в бруски и спечены при 1473 К на воздухе в течение 12 часов. По тангенсу угла наклона изобарических зависимостей $\Delta L/L=f(T)$ вычислены коэффициенты термического расширения $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ в температурном интервале 298–1373 К на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.

ПОЛИАМИНОПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА (III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Яровикова А.А., Печникова А.С., Щеглова Н.В.

Марийский государственный университет
424000, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, д. 1

Значительный интерес к комплексным соединениям кобальта (III), обусловлен высокой биохимической активностью кобальта в высоких состояниях окисления. В работе проведено исследование координа-